### NONMETALLIC POLYMER TORSIONAL BUNDLING TIE

Patent number:

JP62122965

Publication date:

1987-06-04

Inventor:

RICHIYAADO DEBITSUDO SUTOOKU;

BURADEIMIIRU OBUSEI BETSUKAA

Applicant:

MONSANTO CO

Classification:

- International: B65D63/12; B65D63/10; (IPC1-7): B65D33/30;

B65D63/10

- european:

B65D63/12

Application number: JP19860265420 19861107 Priority number(s): US19850796662 19851108

Also published as:

EP0367305 (A2) EP0221879 (A2) US4797313 (A1) MX167559 (A) EP0367305 (A3)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP62122965
Abstract of corresponding document: EP0367305

The invention relates to a ribbon of a polymeric material having certain defined physical properties, the ribbon having a rib along its length and a substantially uniform cross-section whereby discrete lengths are capable of being disengagedly formed into a fastly-held twist tie by twisting the ends together.

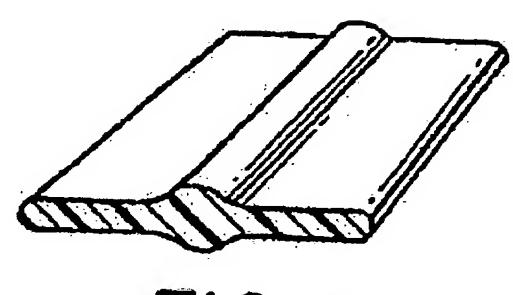


FIG. 4.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号。

## 第2520403号

(45)発行日 平成8年(1996)7月31日

(24)登録日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別配号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

B 6 5 D. 63/10.

B 6 5 D 63/10

M

発明の数4(全 10 頁)

(21)出願番号

特願昭61-265420

(22)出願日

昭和61年(1986)11月7日

(65)公開番号

特開昭62-122965

(43)公開日

昭和62年(1987) 6月4日

(31)優先権主張番号 796662

(32)優先日

1985年11月8日

(33)優先権主張国

米国(US)

999999999 (73)特許権者

株式会社共和

大阪府大阪市西成区橋3丁目20番28号

(72)発明者

リチャード・デビッド・ストーク

アメリカ合衆国ミズーリ州 63021 マ

ンチェスター プラシール ドライブ

259

(72)発明者

ブラディミール・オヴセイ・ベッカー

アメリカ合衆国ミズーリ州 63132 オ

リペッテ フォーサイスィア レーン32

(74)代理人

弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

審査官 滯渕 良一

(56)参考文献

特開 昭57-68357 (JP, A)

特開 昭53-8289 (JP, A) 特開 昭54-113666 (JP, A)

(54)【発明の名称】 非金属重合体捩り結束タイ

#### (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】約30℃より高いガラス転移温度を有し、約 10℃~約30℃の範囲の温度でガラス/ゴム転移挙動を示 す重合体物質を含む実質的に有機の非金属重合体捩り結 東タイで、25℃で引張応力をかけて変形させた場合、上 記捩り結束タイは約500~約9000psiの応力で降伏を示 し、それにより異なる長の上記捩り結束タイの両末端を 互いに捩り合わせて強固に保持された捩り結束をほどけ るように形成され得ることを特徴とする実質的に有機の 非金属重合体捩り結束タイ。

【請求項2】上記引張応力下1分当りの1インチ当り0. 1~0.5インチの歪速度で上記捩り結束タイを変形させる 場合、該捩り結束タイは歪軟化を示す特許請求の範囲第 1項記載の捩り結束タイ。

【請求項3】上記引張応力下上記歪速度で上記捩り結束

タイを変形させる場合、該捩り結束タイは降伏後伸びを 示し、破壊前の全体の変形が少なくとも30%である特許 請求の範囲第2項記載の捩り結束タイ。

【請求項4】25°Cで引張応力下、上記捩り結束タイは約 1000~約5000psiの応力で降伏を示す特許請求の範囲第 3項記載の捩り結束タイ。

【請求項5】約65℃より高いガラス転移温度を有する重 合体物質を含有する特許請求の範囲第4項記載の捩り結 束タイ。

【請求項6】ガラス/ゴム転移挙動を約−10℃~約65℃ 10 の範囲の温度で示す特許請求の範囲第5項記載の捩り結 束タイ。

【請求項7】上記引張応力下上記歪速度で上記捩り結束 タイを変形させる場合、上記捩り結束タイは降伏後伸び を示し、破壊前の全体の変形が少なくとも50%である特

3

許請求の範囲第6項記載の捩り結束タイ。

【請求項8】ポリアルキレンテレフタレート、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、ポリ塩化ビニルおよびポリスチレンから成る群より選ばれた1種又はそれ以上の熱可塑性ポリマーを少なくとも約50重量%含む特許請求の範囲第7項記載の捩り結束タイ。

【請求項9】更に粒状のゴム耐衝撃性改良際を約50重量 %まで含む特許請求の範囲第8項記載の捩り結束タイ。

【請求項10】ポリエチレンテレフタレートを約50~10 0重量%含む特許請求の範囲第1項記載の捩り結束タイ。

【請求項11】更に粒状のゴム耐衝撃性改良剤を約5~約50重量%含む特許請求の範囲第10項記載の捩り結束タイ。

【請求項12】ポリエチレンテレフタレートを約50~約95重量%及びメチルメタクリレートの吸蔵熱可塑性重合体表面に結合したブチルアクリレートエラストマーのゴムコアから成る多相複合共重合体である粒状のゴム耐衝撃性改良剤を5~40重量%含む特許請求の範囲第11項記載の捩り結束タイ。

【請求項13】上記耐衝撃性改良剤の少なくとも80%は約0.25mm以下の直径サイズの粒子である特許請求の範囲第12項記載の捩り結束タイ。

【請求項14】横断面が該捩り結束タイの長さに亘りほぼば均一である特許請求の範囲第13項記載の捩り結束タイ。

【請求項15】該捩り結束タイの長さに沿って少なくとも1個のリブがある特許請求の範囲第14項記載の捩り結束タイ。

【請求項16】中央リブを有する特許請求の範囲第13項 30 記載の捩り結束タイ。

【請求項17】上記引張応力下1分当りの1インチ当り0.1~0.5インチの歪速度で上記捩り結束タイを変形させる場合、該捩り結束タイは降伏後伸びを示し、破壊前の全体の変形が少なくとも50%である特許請求の範囲第11項記載の捩り結束タイ。

【請求項18】捩り結束タイが含む重合体物質のガラス 転移温度が約65℃より高い特許請求の範囲第17項記載の 捩り結束タイ。

【請求項19】ポリ塩化ビニルを約50~100重量%含む 特許請求の範囲第1項記載の捩り結束タイ。

【請求項20】横断面が該捩り結束タイの長さに亘りほぼ均一である特許請求の範囲第19項記載の捩り結束タイ。

【請求項21】該捩り結束タイの長さに沿って少なくとも1個のリブを有する特許請求の範囲第20項記載の捩り 結束タイ。

【請求項22】上記引張応力下1分当りの1インチ当り 0.1~0.5インチの歪速度で上記捩り結束タイを変形させ る場合、該捩り結束タイは降伏後伸びを示し、破壊前の 50 全体の変形が少なくとも50%である特許請求の範囲第20項記載の捩り結束タイ。

【請求項23】 捩り結束タイが含む重合体物質のガラス 転移温度が約65℃より高い特許請求の範囲第20項記載の 捩り結束タイ。

【請求項24】更に粒状のゴム耐衝撃性改良剤を約5~約50重量%含む特許請求の範囲第22項記載の捩り結束タイ。

【請求項25】更に可塑剤を約30重量%まで含む特許請求の範囲第22項記載の捩り結束タイ。

【請求項26】ポリスチレンを約50~100重量%含む特許請求の範囲第1項記載の捩り結束タイ。

【請求項27】更に粒状のゴム耐衝撃性改良剤を約50重 量%まで含む特許請求の範囲第26項記載の捩り結束タ イ。

【請求項28】横断面が該捩り結束タイの長さに亘りほぼ均一である特許請求の範囲第27項記載の捩り結束タイ。

【請求項29】該捩り結束タイの長さに沿って少なくと 0 も1個のリブを有する特許請求の範囲第28項記載の捩り 結束タイ。

【請求項30】上記引張応力下1分当りの1インチ当り0.1~0.5インチの歪速度で上記捩り結束タイを変形させる場合、該捩り結束タイは降伏後伸びを示し、破壊前の全体の変形が少なくとも50%である特許請求の範囲第28項記載の捩り結束タイ。

【請求項31】ガラス転移温度が約65℃より高い重合体物質を含有する特許請求の範囲第4項記載の捩り結束タイ。

【請求項32】スチレンーアクリロニトリルコポリマー を約50~100重量%含む特許請求の範囲第1項記載の捩り結束タイ。

【請求項33】横断面が該捩り結束タイの長さに亘りほぼ均一である特許請求の範囲第32項記載の捩り結束タイ。

【請求項34】該捩り結束タイの長さに沿って少なくとも1個のリブを有する特許請求の範囲第33項記載の捩り結束タイ。

【請求項35】更に粒状のゴム耐衝撃性改良剤を約50重 40 量%まで含む特許請求の範囲第33項記載の捩り結束タ イ。

【請求項36】更にブタジエンエラストマー物質を含む 特許請求の範囲第35項記載の捩り結束タイ。

【請求項37】上記引張応力下1分当りの1インチ当り0.1~0.5インチの歪速度で上記捩り結束タイを変形させる場合、該捩り結束タイは降伏後伸びを示し、破壊前の全体の変形が少なくとも50%である特許請求の範囲第36項記載の捩り結束タイ。

【請求項38】ガラス転移温度が約65℃より高い重合体 物質を含有する特許請求の範囲第37項記載の捩り結束タ

4

イ。

4

【請求項39】(a) ポリアルキレンテレフタレート、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリスチレン及びポリ塩化ビニルから成る群より選ばれた1種又はそれ以上の熱可塑性重合体を少なくとも50重量%含む融解重合体物質をリボン形状に押し出し、

(b) 上記リボンに張力をかけたまま、前記リボンを上記重合体物質のガラス転移温度より少なくとも20℃低い温度で液浴中において急冷して結束タイを得ることを特徴とする実質的に有機の非金属重合体捩り結束タイの製造方法。

【請求項40】更に上記重合体物質が粒状のゴム耐衝撃性改良剤を約50重量%まで含む特許請求の範囲第39項記載の方法。

【請求項41】上記熱可塑性重合体はポリエチレンテレフタレートを含む特許請求の範囲第40項記載の方法。

【請求項42】(a) 袋の開口端を寄せてそれにネックを形成し、

- (b) 上記ネックを実質的に有機の非金属重合体捩り 結束タイで囲み、該捩り結束タイはガラス転移温度が約 30℃より高く、ガラス/ゴム転移挙動を約10℃~約30℃ の温度範囲で示す重合体物質を含む、25℃で引張応力を かけて変形させた場合、上記捩り結束タイは約500~約9 000psiの応力で降伏を示し、
- (c) 上記捩り結束タイの両末端を互いに捩り合わせて、ほどけるように形成されるが強固に保持された捩り 結束とすることを特徴とする袋を密閉し固定する方法。

【請求項43】上記袋はマイクロ放射加熱可能な食料品を包む特許請求の範囲第42項記載の方法。

【請求項44】上記袋はバンを包む特許請求の範囲第42 30 項記載の方法。

【請求項45】(a) ポリアルキレンテレフタレート、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、ポリスチレン及びポリ塩化ビニルから成る群より選ばれた1種又はそれ以上の熱可塑性重合体を少なくとも50重量%含む融解重合体物質をシート形状に押し出し、

(b) 上記シートに張力をかけたまま、前記シートを上記重合体物質のガラス転移温度より少なくとも10℃低い温度で液浴中において急冷することを特徴とする実質的に有機の非金属重合体捩り結束タイを異なる長さに分 40 離するのに用いられる多孔シートを製造する方法。

【請求項46】更に上記重合体物質が粒状のゴム耐衝撃 性改良剤を約50重量%まで含む特許請求の範囲第45項記 載の方法。

【請求項47】上記シートは上記急冷後に多孔化される特許請求の範囲第46項記載の方法。

【請求項48】上記熱可塑性重合体はポリエチレテレフタレートを含む特許請求の範囲第47項記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明は非金属重合体捩り結束タイに関するものであ 50

る。

本明細書を通じて組成物の割合は重量%であり、温度は特に表示がない限りセッ氏で表示する。

6

プラスチック又はペーパーリボンの中央に封鎖された 中央ワイヤを含む捩り結束タイはクロージャーとしてあ らゆる所に使用でき、例えばプラスチック袋を密閉し、 くいに植物を締めつけ、ケーブル束を固定するのに、ま た他の締結を要するものに用いることができる。多くの 好特性によりかかる結束タイを広範囲に使用することが できる。例えば、高速操作でパン袋等のようなものに機 械的に適用することができると同様の捩り結束タイを、 指先で回転捩りする以外のわずかな物理的手段を用いて 多少遅い速度操作で適用することも可能である。かかる 金属捩り結束タイは締結能力をほとんど減退することな く何回も締結できる。例えば、かかる結束タイは減退す ることなくそれを10回若しくはそれ以上にまで再利用す ることができる。更に、かかる結束タイは方向回転にと だわることなく捩ることができる。金属捩り結束タイは 更に多機能性があり、即ち広範囲な温度範囲、例えば一 10℃~65℃以上で結束でき、結び目を解くことができ、 再結束することができ捩りを硬く保持する。

しかしながら、かかる金属捩り結束タイは、食料包装用には一般に用いられず、この理由はある欠点特性によるものである。例えば、多くのコンビニエンス食料はマイクロウェーブオーブン中そのままの包装で加熱することができるように包装される。しかしながら、金属捩り結束タイはかかるオーブンにおける通常の強度でマイクロウェーブ放射処理された場合好ましくないアーク放電を生じる。

他の場合において、パッケージされた食料、例えばス ライスしたパンを性質を異なる金属、例えば刃又は他の 機械装置からのチップ粗粒子又はやりくずの存在の可能 性について調べるのは通常のことである。このことに関 して最終バッケージ後にかかるスライスした食料品を金 属検出器で調べることが望ましい。金属捩り結束の使用 はかかる実施を妨げる。従って、多くのスライスした食 料品及びマイクロウェーブ放射のコンビニエンス食料は 例えば米国特許第3,164,250号に開示されているような 袋ネック閉鎖口を有する平坦なストリップ重合体クロー ジャーのような非金属クロージャー又は接着テープによ り閉じたプラスチック袋にバッケージされる。平坦なス トリップ重合体クロージャーはしばしば好ましくなくそ の理由は比較的費用が高く密閉能力が劣るからである。 接着テープも好ましくなくその理由は密閉することが困 難で一般に再密閉能力がないからである。

好ましい特性を有する非金属重合体捩り結束タイを製造する多くの試みが行われた。従来のかかる試みは一般的に許容し得る結束タイを提供するような充分多くの好適特性を有する金属捩り結束タイを複製できなかった。例えば重合体結束タイは可塑剤を約20%又はそれ以上含

む可塑化されたボリ塩化ビニルリボンから調製される。かかる高含量の可塑剤による影響は該重合体のガラス転移温度を例えば約30°以下まで減少させる。かかる高可塑化結束タイをガラス転移温度近くあるいはそれ以上にさらした場合、捩り結束は容易にほどける。かかる結束は結び目に結束する時にのみ有効である。あるいはまた重合体捩り結束タイは非可塑化ボリ塩化ビニルから製造されることが提案されている。このことに関して、キルクバトリック(Kirkpatrick)は米国特許第3,565,738号でプラスチック材料から製造された半硬質テープ形状の重合体結束タイは高引張弾性率及びワイヤーの折れ目特性と同様の折れ目特性を有していることを開示した。キルクバトリックにより開示された重合体は機械的結束装置に適さないことを見出した。

例えばプラスチック袋に対する他の非金属重合体クロージャーは米国特許第3,334,805号、第3,535,746号、第3,604,066号、第3,662,434号、第3,945,086号、第3,974,960号及び第4,079,484号に開示されている。

本発明の目的は密閉袋に対して有効な非金属重合体結束タイを手動並びに機械的結束装置により提供するものである。

他の目的は期待される使用の広域な温度範囲に亘り結束でき、ほどけ、再結束でき固く保持できるような機能がある重合体非金属結束タイを提供するものである。

更に他の目的はマイクロウェーブ放射オーブンで処理 することができる非金属重合体結束タイを提供するもの である。

他の目的は捩り結束タイの一般的な使用寿命の間手動でほどけ更には再結束できる非金属重合体結束タイを提供するものである。

他の目的は存在する自動結束装置中で金属捩り結束を機能的に置換することができる非金属重合体結束タイを提供するものである。若干の例においてかかる重合体非金属結束タイが一般的ではない高温で処理された場合でもしっかり結束されたままであることを目的とする。多くの場合においてかかる捩り結束タイが低い周囲温度でも同様に機能的である必要条件を同時に満たすことは困難である。

本発明の他の目的は金沿捩り結束タイに伴う多くの一般特性を有する重合体結束タイに有効に押出される特定 40 の重合体組成物を含む。

次に本発明を詳細に説明する。

上記問題点はガラス転移温度が約30°より大きい重合体物質を含む実質的に有機の非金属重合体捩り結束タイにより達せられ、それは約10℃~約40℃の温度範囲でガラス/ゴム転移挙動を示すことを見出した。かかる重合体捩り結束タイは25℃での引張応力下で変形する場合、1平方インチ(psi)当り約500~約9000ポンドの応力で降伏を示す。それにより長さがばらばらのかかる捩り結束タイは互いの上記長の末端を回転して変形するとよど

より結束を堅固に形成することができる。

多数例において、かかる目的は、応力速度が1分、1インチ当り0.1~0.5インチ(ipipm)での引張応力で変形される場合、ネッキングとしてしばしば特徴づけられる歪軟化に示す捩り結束タイを提供することにより有効に達せられる。多くの好適例において、かかる目的は、降伏後引張応力下で伸びが少なくとも10%変形する捩り結束タイを提供することにより有効に達せられる。

8

本発明の好適例において、かかる目的はポリアルキレンテレフタレート、スチレンアクリロニトリルコポリマー、ポリスチレン及びポリ塩化ビニルから成る群より選ばれる一種又はそれ遺贈の熱可塑性重合体を少なくとも50重量%、更に好適例においては50重量%までの粒のエラストマー耐衝撃性改良剤を含む捩り結束タイを提供することにより有効に達せられる。かかる捩り結束タイは一般的に断面域が長さ方向に亘ってほぼ均一であり、多くの場合においてかかる捩り結束タイはその長さに沿って少なくとも1個のリブを有することが望ましい。

本発明は、更にかかる捩り結束タイの製造方法及びかかる捩り結束タイの利用方法を提供するもので、例えばかかる捩り結束タイ袋の密閉及び固定用に用いる。

本明細書を通じて捩り結束タイとは断面寸法を比較して極めて長い長さを有するフィラメント性セグメントを示す。かかる捩り結束タイは著しく薄く平坦で、若しくは1個又は数個のリブを伴う薄い平坦な断面のような不規則横断面を有することができる。かかる捩り結束タイは予定した使用に対する所望のいかなる長さにも実際に提供されることができる。

"実質的に有機の"とは有機重合体、即ち熱可塑性プラスチック又はエラストマー重合体を含む。本発明のリボンに使用する物質を示す。かかる実質的に有機の物質は、単一相、例えば相溶性有機重合体の混合物又はブレンドとして、又は多相、例えば非相溶性有機重合体の混合物として存在することができる。

"非金属"とは、例えば金属ワイヤのような連続還元金属相のような還元金属相がない物質を示す。しかしながら、本発明の捩り結束タイに使用される実質的に重合体の物質は、分散した金属塩又は金属酸化物を、例えば増量剤、安定化剤、潤滑剤、加工助剤等として含むことができる。

"ガラス転移温度"は、本発明の捩り結束タイの重合体物質がガラス状態からゴム状態へ転移する温度を示す。ガラス転移温度は通常示差走査熱量計により測定できる。本発明の捩り結束タイは少なくとも約30°、若しくはそれ以上のガラス転移温度を有する重合体物質を含む。好適例において、重合体物質は少なくとも約40°、若しくは50°以上、更に好ましくは少なくとも約60°又は65°のガラス転移温度を有するものである。

降伏を示す。それにより長さがばらばらのかかる捩り結 ガラス/ゴム転移状態は参照とする第1,2及び3図に東タイは互いの上記長の末端を回転して変形することに 50 示した引張応力における破断挙動を示す温度範囲をあら

わす。かかる図中の縦軸は荷重であり、これは通常1平方インチ当りのボンド単位で、又はメガバスカル(MP a)で示される引張強さの適用を示す。横軸は"変形"で、これは重合体サンブルの歪をあらわし、伸びの割合、即ち原長の単位当りの長さの変化で示される。荷重/変形曲線及び例えば引張強さ、降伏応力及び歪はアメリカン・ソサイエティ・オブ・テスティング・エンド・マテリアルズ(ASTM)標準試験方法D-882、"薄いプラスチック性シートの応力特性に関する標準試験方法"により容易に測定でき、ここで参照とする。

第1図は引張変形下の脆性重合体物質に関する荷重/変形曲線を示す。該曲線の端のXは試料損失、即ち破壊による応力がかかったサンプルの突発損失である。かかる破壊は、材料の最も弱い部分において内部分子力が弱められた場合におこり得る。

第2図はガラス/ゴム転移状態の重合体物質に関する 荷重/変形曲線を示す。応力がかかった物質の突発損 失、即ち破壊によるものは、降伏点( "A"で表示)以降 の変形後、歪軟化、即ちネッキング域("A"及び"B"の 間の域で表示) における変形後、伸び域( "B"及び "C" 20 の間の域で表示) における変形後又は歪硬化域( "C"及 び "D"の間の域で表示) における変形後に発生する。本 発明を限定するものではないが、B-C域においてほと んど水平な曲線により示される伸びを呈する重合体物質 はボイドを生ずることなく一定の容量変形を示すと考え られる。更に、C-D域における如く上昇スロープ曲線 により示される歪硬化を呈する重合体物質は、例えば一 般に"クレージング"と称されるボイドの発生により容 積を増加しながら変形すると考えられる。若干の場合に おいて、両タイプの変形は、B-C域におけるわずかな 上昇スローブ曲線により示されるようにいろいろな度合 いで同時に生ずることができる。

第3図は引張変形下の弾性若しくはゴム状重合体物質に関する荷重/変形曲線を示す。ガラス転移温度以上の上記重合体物質は一般にかかるゴム類似挙動を示す。

上記ガラス転移温度の重合体物質、例えばエラストマー物質又は高可塑化熱可塑性物質は一般に歪速度にかかわらず第3図に示すような荷重/歪曲線を描く。約30℃以下の温度で、又は好適例の場合においてより高温、例えば40℃又はそれ以上、つまり約50℃以下でかかる弾性 40 挙動を呈する重合体物質は本発明の捩り結束タイに製造するには不適当であることも見出した。より好適な例において、より高温、即ち60°又は65℃以下でかかる弾性挙動を呈する重合体物質は捩り結束タイに製造するに不適当である。弾性物質を含むかかる捩り結束タイは、捩り結束タイに対して予期した高曝露温度で固く保持された捩り結束を維持しない。しかしながら、他の熱可塑性物質、例えばガラス転移温度以下の非エラストマー重合体物質は重合体物質に適用された歪速度に左右されて第1図又は第2図に示すような荷重/変形曲線を描く。50

本発明により捩り結束タイとして有用な重合体物質の 選定は、手動加撚における捩り結束タイに課された歪速 度と同様の自動捩り結束装置における捩り結束タイに課 された歪速度に近い歪速度で特徴づけられる引張特性を 有することを見出した。自動捩り結束装置の例としては 参照する米国特許第3,138,904号及び第3,919,829号に開 示されている。本発明の捩り結束タイに形成される重合 体物質は、例えば10ipipmの高歪速度で応力をかけた際 第1図に示す脆性型挙動を呈するが、例えば0.1~0.5ip ipmの低歪速度で歪をかけた際には第2図に示すような ガラス/ゴム転移挙動を呈す。かかる点に関し、歪速度 が約0.1 ipipmと約0.5 ipipm間で引張応力をかけた場合 合、約10~30℃、例えば25℃でガラス/ゴム転移挙動を 呈することを基準として、重合体物質を本発明の捩り結 東タイとして作用するリボン形成用に選定できることを 見出した。好適物質は低温、例えば約0℃、より好まし くは-10℃からより高温、例えば約40℃又は50℃、より 好ましくは約60℃又は65℃までの間にかかるガラス/ゴ ム転移挙動を呈する。

10

本発明の多数の例において、引張応力下ガラス/ゴム 転移挙動を呈する重合体物質は約500~9,000psiの応力 で降伏を示す。本発明の好適例において重合体物質は約 1,000~5,000psiの降伏応力を示す。より好適な例にお いて、重合体物質は約2,000~4,000psiの降伏応力を示 す。即ち、第2図を参照にして重合体物質は好適温度、 降伏応力に関する好適範囲内で少なくとも点 "A"を通過 する応力歪曲線を示す。

本発明の多数の好適例において、捩り結束タイ形状の 重合体物質は、応力下重合体物質の歪軟化、即ちネッキ ングを示す第2図の曲線の少なくともB点にまで伸びる 荷重/変形曲線を示す。多数の他の好適例において、捩 り結束タイ形状の重合体物質は降伏後第2図の曲線のB ~C域により示されるような伸びを更に示す。かかる伸 びは、例えば歪速度に依存して変化する。若干の場合に おいて、伸びの変化量が小さい場合、即ち約30%以下又 はそれより少量、例えば約10%以下又はほんのわずかの 際、該重合体物質に捩り結束タイとして有効なリボンに 製造することができる。伸びにおけるかかる変形はしば しば破壊前の歪硬化につながる。好適例において、捩り 結束タイとして有効なリボンに製造される重合体物質 は、伸びにおいて顕著な変形、即ち少なくとも約50%又 はそれ以上、例えば約200%又はそれ以上を示す。かか る変形は全変形にほぼ近く、これは降伏を介する全変形 は伸びを解する全変形と比してしばしば小さいためであ る。多くの好適例において、リボン形状である重合体物 質により示される荷重/変形曲線はB-C伸び域におい て、ほぼ平坦又はわずかに上向きである。

結束タイリボンを捩り結束タイとして利用するため に、該結束タイリボンは固く保持された結束に捩ること 50 ができ、ほどけ、何回も、少なくとも約10、好ましくは

•

少なくとも約30回又はそれ以上、繰り返して再結束することができることが望ましい。再結束するかかる必要性は包装された物質、即ちバン包装材料を固定するため一般的に予定される、捩り結束タイを手で再結束することに基づくものである。かかる基準に合わない重合体物質から成る捩り結束タイはしばしば疲れからの破断損失を示す。かかる疲れは"再結束"パラメータにより特徴づけられ、これは手により捩り結束タイを一方向に3回転させて捩り、該リボンをほどき、逆方向に3回転させて捩り、破断が生じるまでこれを繰り返すことにより測定 10される。本発明の捩り結束タイは、かかる交互の方向に何回も捩ることができ、即ち破断することなく少なくとも10又はそれ以上の再結束を示す。

疲れ破損を特徴づける他の方法は、"折り目"によるものがあり、これは捩り結束タイを手で180°折曲げを交互方向に破断損失が観られるまで折り曲げることにより測定される。本発明の捩り結束タイに有効な重合体物質は破断するまでに完全な180°交互ベンドを少なくとも10回、例えば少なくとも10回の"折り目"を呈する。好適な物質は少なくとも30またはそれ以上の折り目を示 20す。多数の好適例において、本発明の捩り結束タイは重合体物質から成り、それにより捩り結束タイが破断損失することなく少なくとも50回又はそれ以上の"折り目"を示すことを可能にする。

本発明の捩り結束タイを製造するに有効であることを 見出された物質はリボン形状で上記物理基準に合致する 実質的に有機の重合体物質から成る。例えば、リボン形 状のかかる実質的に有機の重合体物質は少なくとも

(1)ガラス転移温度が約30°より高く、(2)ガラス /ゴム転移挙動を約10℃~約40℃で示し、(3)引張応 30 力下、25℃で、500~9000psiの応力範囲により降伏を示 す。好適なリボン形状の実質的に有機の重合体物質は上 記したより好ましい特性を示す。

かかる実質的に有機の重合体物質はブレンド、合金と相溶性及び非相溶性重合体物質の混合物を含むことができる。若干の有機重合体はそれ自体でかかる基準に合致し、他の有機重合体は、体衝撃性改良剤の添加を必要とし、更に他のものは可塑剤とブレンドする場合にかかる基準に合致することを見出した。上記基準の知見及び上記した典型的な組成により、かかる物椎は当業者により容易に配合できる。有効な重合体はポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート、スチレンアクリロニトリルコポリマー、ポリ塩化ビニル及びポリスチレン及びそれらの混合物を含む。好適例においてかかる重合体は少なくとも約50%量の重合体、更には100%量まで含まれ、例えば少なくともあるグレードのポリエチレンテレフタレート及びポリ塩化ビニルの場合である。

多くの他の好適例において、一般に粒状のゴム体衝撃 性改良剤を約50%までの量、例えばかかる耐衝撃性改良 12

剤を5,10,20又は30% 量提供することが好ましい。かか る耐衝撃性改良剤は例えばブタジエンコポリマー、ブタ ジエンースチレンコポリマーのブレンド、ブタジエンー アクリロニトリルコポリマー及びそれらの混合物のよう なエラストマー物質を含有することができる。有効なブ タジエン-アクリロニトリルエラストマー物質はゴムグ ラフトコポリマーを含み、これはスチレンアクリロニト リルの吸蔵重合体表面に結合したブタジエンーアクリロ ニトリルエラストマーのゴムコアを有するもので、米国 特許第4,510,287号の実施例1のパートAに開示されて いる。有効なアクリルエラストマー物質はメチルメタク リレートの吸蔵熱可塑性重合体表面に結合したブチルア クリレートエラストマーのゴムコアを有する多相複合共 重合体、例えばローム・エンド・ハース・カンパニー (Rohm and Haas Company) から入手し得るアクリロイ ド(Acryloid)KM-330を含む。かかる耐衝撃性改良剤 は一般的にしばしば重合体組成物中約10%までの量で使 用される。驚くべきことに、約30%又はそれ以上、例え ば約40%又はそれ以上の量で耐衝撃性改良剤を使用する と本発明の捩り結束タイに有効な重合体物質に非常に好 ましい特性を提供することが見出された。

捩り結束タイとして有効なリボンに均一な特性を与えるため、かかる耐衝撃性改良剤は小さい粒子サイズで提供されるのが好ましく、本発明の捩り結束タイの一般的に小さい断面形状中に耐衝撃性改良剤の均一な分布を与える。粒子サイズ直径が約1mm、好ましくは約2.5mm以下の耐衝撃性改良剤が有効であることを見出した。

若干の例において、ある種の熱可塑性物質、例えばボリ塩化ビニルに可塑剤を添加すると本発明の捩り結束タイに有効な重合体を得ることができることを見出した。本発明の捩り結束タイに用いられる重合体物質は熱可塑性物質のブレンド、例えば熱可塑性重合体と耐衝撃性改良剤、及び相溶性可塑剤をも含むことができ、該相溶性可塑剤は、熱可塑性物質のガラス転移温度を、有効レベル以下、例えば約30℃又はそれ以上、好ましくは約50℃又は60℃以下に下げないようにすることを提供する。重合体物質はしばしば他の添加剤、例えば酸化防止剤、ステアリン酸マグネシウムのような有機金属塩の如き加工助剤、炭酸カルシウムのような充填剤、顔料等を有効に含むことができる。

本発明の捩り結束タイはその断面に比して極めて長い 長さのフィラメント性セグメントを有利に提供するもの であり、捩り結束タイとして使用する前はほとんど均質 であることが好ましい。結束タイリボンを結束タイに捩 る場合、その断面域は変形することが好ましい。捩り結 束タイはあらゆる所望断面形状、即ちほぼ円形、楕円 形、四角形、星型、ローブ型、平坦状等であることが可 能である。好適例においてはリボンは極めて薄く平坦 で、他の好適例においては、薄く平坦な捩り結束タイは 1個又はそれ以上のリブをその長さに亘って有する。

特に好ましい例を第4図に示し、これは薄く平坦な捩 り結束タイで、両側から延在する中央リブを有する。か かる捩り結束タイは約1mm~約10mm又はそれ以上、好ま しくは約2mm~約6mmの幅を有する。中央リブは丸みを帯 び、四角にし又はとがらせることができ、全体の厚みは 約0.5mm~約4mm又はそれ以上、好ましくは約1~約3mm である。

本発明は更にかかる捩り結束タイの製造方法を提供す る。重合体物質の混合、融解ポリマー溶融体をタイを介 して押し出すことにより該重合体物質を本発明に用いる 10 リボンに有利に製造する。若干の場合において二重押し 出し(doble extrusion)はより均一な溶融体を得るの に好ましい。該リボンを張力下で押し出し、リボンを水 浴に通して急冷し、その温度は例えば重合体物質のガラ ス転移温度より少なくとも約10°C低いものが好ましい。 急冷したリボンを張力下で、捩り結束タイとして使用す る前に保管するため、例えばスプールに巻き取ることが 好ましい。本発明の捩り結束タイは、多孔シート形状で も提供され、本発明に用いる上記リボンを製造するのに 用いる同様の条件のシートを押し出す。かかるシートは 20 望ましくは有孔でそりより容易に分離されるべきいろい ろな長さの捩り結束タイを得る。

前述した如く、捩り結束タイに形成される結束タイリ ボンは多数の用途がある。特に有利な使用としては、例 えばパン又はマイクロ放射加熱食料品のような食料品を 包んだプラスチック袋の如き袋を密閉し、固定すること である。袋を密閉し、固定する本発明の方法は袋の開口 端を寄せてネックを作成し、それを本発明の捩り結束ター イで囲む。次いで捩り結束タイの端を固く保持される結果 束に捩る。

次に本発明を図面を参照にして次の例により説明す る。 \* 例1

本例はポリエチレンテレフタレートを含む本発明のリ ボンの製造を示す。

ポリエチレンテレフタレート [コダペット® KODAPE T®) PET 7352,イーストマン コダック カンパニー (Eastman Kodak Company) 製〕 ( "PET") を130°Cで12 時間、オープン中で乾燥し、次いで溶融してダイを介し てストランドに押し出し、水浴中約20°Cで急冷した。急 40 冷したストランドをペレットに細断し90℃で3時間オー ブン中で乾燥した。乾燥したペレットを溶融し、ダイを 介してリボンに押し出し、水浴中約20℃で急冷した。第 4図に示す形状と同様のリボンを張力をかけてスプール に巻取った。リボンは約3.8mmの幅で、リボンの両側か ら全厚に渡って約1.2mmまで延在する中央リブを有し た。リボンは約1.9g/mの基本重量を有した。

25°C、50%の相対温度で行った引張分析において、該 リボンは第2図の荷重/変形カーブと同様のカーブを示 し、B-Cにおけるある点までの変形は降伏後の伸びを 50 示す。リボンの重合体物質はガラス/ゴム転移状態中に 歪速度が0.1~10.0ipimで存することが示された。引張 分析結果を次の第1表に示す。

14

第 : 1 表 引 張 分 析 降伏応力psi(MPa) 歪速度ipipm 変形% 3650(25,1) >250 0.1 0.5 3950(27, 2) >250 4420(30,5) 10.0 750

疲れ破損に関して分析した結果、リボン30より多い再 結束(RETIE)と、破損することなく50より多い折れ目 (DEADFOLD) を示した。

リボンは自動袋密閉結束装置〔モデル50-7、バーフ ォード コーボレーション (Burford Corporation) 製) に利用され、その包装速度は、1 当り60袋であっ た。該機械は1~11/2捩りを有する固い結束(機械結 東(Machine Ties)〕を製造した。

リボンから製造された捩り結束を65℃で30分間オーブ ン中に設置した。該結束の捩りはほどけなかった(65℃ オーブン: 捩り維持)。

例2~6

例2~6はPET及びエラストマー耐衝撃性改良剤を含 む本発明の捩り結束タイの製造を示す。

例1の如く乾燥したPETを次の群からなる重合体物質 と混合した:

- (A) アクリルエラストマー耐衝撃性改良剤、アクリロ イドR (ACRYLOID R) MM-330、ローム エンド ハー ス カンパニー (Rohm and Haas Company) 製、80~90 °Cで12時間オープン中にて乾燥( "AIM");
- 30 (B) ブタジエン-スチレン熱可塑性エラストマー、フ ィナプレン(FINAPRENE)416(70%ブタジエン/30% スチレンブロックコポリマー)、フィナオイル エンド ケミカル コンパニー (FINA Oil and Chemical Comp any) 製、80~90°Cで12時間オーブン中にて乾燥("BI M');及び
  - (C)N-牛脂、トルエンスルホンアミド可塑剤、MXP -2097、モンサントカンパニー製( "MXP")。

例1の如く、重合体混合物を押し出して急冷ストラン ドを製造しペレットに細断した;乾燥ペレットをリボン に押し出して冷却し、張力をかけてスプールに巻取っ た。リボンの組成と引張分析結果を次の第2表に示す。

| <u>第                                    </u> |        |                  |        |  |  |
|--|--------|------------------|--------|--|--|
| 例  | 配合重量%  | 降伏応力(s) MPa(psi) | 変形(*)% |  |  |
| 2.   | 95%PET | 26, 5(3850)      | >250   |  |  |
|  | 5%AIM  | 30.3(4400)       | >250   |  |  |
|  | •      | 32.5(4720)       | 700    |  |  |
| 3.   | 70%PET | 16.7(2425)       | >250   |  |  |
|  | 30%AIM | 20.0(2900)       | >250   |  |  |
|  |        | 26, 9(3900)      | 600    |  |  |
|  |        |                  |        |  |  |

|    |        | J. J.           |             |
|----|--------|-----------------|-------------|
| 例  | 配合重量%  | 降伏応力(*)MPa(psi) | 変形(*)%      |
| 4. | 61%PET | 14.0(2025)      | >250        |
|    | 30%AIM | 15,8(2300)      | >250        |
|    | 9%MXP  | 18.4(2667)      | <b>6</b> 00 |
| 5. | 68%PET | 15.3(2225)      | >250        |
|    | 30%AIM | 16.9(2450)      | >250        |
|    | 2%MXP  | 18.9(2750)      | 400         |
| 6. | 70%PET | 12.9(1875)      | >50         |
|    | 30%BIM | 14.5(2100)      | >250        |
|    |        | 16.3(2362)      | 90          |
|    | _      |                 |             |

(a) 降伏応力及び変形値は0.1, 0.5及び10.0 ip ipmの歪速度のものである。

例2~6の各結束タイリボンは30より多い再結束 (RE TIE) と50より多い折り目 (DEADFOLD) を示した。例4 及び5を除く全ての結束タイリボンはオーブン中65℃、30分間で固い捩り結束を保持した。例2の結束タイリボンの機械結束は1/2~1 1/2捩りで、例3~5は1 1/2捩り、そして例6及び7は1~1 1/2捩りであった。例7~13

例7~13はポリ塩化ビニルを含む捩り結束タイの製造を示す。捩り結束タイは次の重合体物質群より製造した。

- (A) AIM(例2~6と同じ)、
- (D) ポリ塩化ビニル、GEON30、固有粘度:1.03、BFグッドリッチカンパニー製( "PVC30")、
- (E) ポリ塩化ビニル GEON110、固有粘度:0.68、BFグッドリッチカンパニー製、
- (F) ブチルベンジルフタレート可塑剤、S-160、モンサントカンパニー製("S-160")

ボリ塩化ビニル物質を130℃、12時間オーブン中で乾燥した。ボリ塩化ビニルと、ボリ塩化ビニル及び他の重合体物質の混合物を押し出し機に供給して溶融し20℃の水浴中に押し出して第4図に示したと同様の形状を有するリボンを形成し、張力をかけてスプールに巻取った。該リボンの組成及び引張強さ分析結果を次の第3表に示す。

|    | 第          |                           |         |
|----|------------|---------------------------|---------|
| 例  | 組成<br>重量%  | 降伏応力(♪)<br>MPa(psi)       | 変形(*) % |
| 7. | 100%PVC110 | 26,5(3850)                | >50     |
|    |            | 29, 3(4250)( ))           | _       |
|    |            | 35.2(5100) <sup>(b)</sup> | _       |
| 8. | 70%PVC110  | 18.6(2700)                | >250    |
|    | 30%AIM     | 16,9(2450)                | >250    |
|    |            | 20.3(2950)                | 300     |
| 9. | 95%PVC30   | 18,8(2725)                | 20      |
|    | 5%AIN      | 18.8(2725)                | 15      |
|    |            | 25.0(3625) <sup>(b)</sup> | _       |

|    |     |          | 16                         |         |
|----|-----|----------|----------------------------|---------|
|    | 例   | 組成 重量%   | 降伏応力(a)<br>MPa(psi)        | 変形(*) % |
|    | 10. | 90%PVC30 | 33.1(4800) <sup>(b)</sup>  |         |
|    |     | 10%S-160 | 36, 9(5350) <sup>(b)</sup> | _       |
|    |     |          | 42,0(6100)(b)              | -       |
|    | 11. | 80%PVC30 | 14.3(2075)                 | >50     |
|    |     | 20%S-160 | 18.6(2700)                 | 195     |
|    |     |          | 27.0(3925) <sup>(b)</sup>  | _       |
| 10 | 12. | 60%PVC30 | (c)                        |         |
|    |     | 40%S-160 |                            |         |
|    | 13. | 75%PVC30 | 21,9(3175)                 | >50     |
|    |     | 15%AIN   | 21.7(3150)                 | 185     |
|    |     | 10%S-160 | 27.9(4050)(ъ)              | _       |

- (a) 降伏応力及び変形値は歪速度が0.1, 0.5及 び10.0ipipmのものである。
- (b) 降伏する前の脆性破損時の引張り強度
- (c) 第3図に示すようなゴム類似挙動を呈する 結束タイリボン

該結束タイリボンの疲れ損失を測定し、65℃で捩り結 20 束を保持するか否かを評価し;その結果を第4表に示 す。

|    |     | 1          | 第 4 表 | <u> </u> |
|----|-----|------------|-------|----------|
|    | •   | <u>疲</u> _ | れ 破   |          |
|    | 例   | 再結束        | 折り目   | 65℃オープン  |
|    | 7.  | 17         | 15    | 捩りを保持した  |
|    | 8.  | 24         | >50   | 捩りを保持した  |
|    | 9.  | 2          | 32    | 捩りを保持した  |
|    | 10. | 1          | 25    | ほどけた     |
|    | 11. | 10         | >50   | ほどけた     |
| 30 | 12. | (a)        | (a)   | (ъ)      |
|    | 13. | 3          | 43    | ほどけた     |

- (a) 結束タイリボンは疲労による損失に対し て弾性がある。
- (b) 25℃で結束タイリポンの振りがほどけ た。

機械振り分析の結果を第5表に示す。

|    |     | 第5表      |
|----|-----|----------|
|    | 例   | 機械結束捩り   |
| 40 | 7.  | < 1      |
|    | 8.  | 1 1/2    |
|    | 9.  | < 1      |
|    | 10. | 1/2- l   |
|    | 11. | < 1      |
|    | 12. | 0        |
|    | 13. | 1 -1 1/2 |
|    |     |          |

上記疲労分析結果より例9,10及び13の結束タイリボンは捩り結束タイとして用いるには不適当であることがわかる。ガラス転移温度が30°Cより低い例12の高可塑化リ50 ボンも捩り結束タイとして使用するに不適当である。

20

例14~15

例14~15はポリスチレン、ラストレックスR(Lustre x®)4300、耐衝撃性ポリスチレン、モンサントカンパニー性("HIPS")を含む捩り結束タイ、更にHIPSとAIMを含む捩り結束タイの製造を示す。

HIPSを130°Cで12時間オーブン中で乾燥した。重合体物質をペレットに加工し次いで例2と同様に結束タイリボンを製造した。組成及び引張分析結果を次の第6表に示す。

|     | <u>第</u> | 6 表                          |        |
|-----|----------|------------------------------|--------|
| 例_  | 組成重量%    | 降伏応力 <sup>(a)</sup> MPa(psi) | 変形(*)% |
| 14. | 100%HIPS | 16.5(2400)                   | >50    |
|     |          | 19.5(2825)                   | 55     |
|     | •        | 22.9(3325)                   | 100    |
| 15. | 70%HIPS  | 15, 2(2200)                  | >50    |
|     | 30%AIM   | 15.8(2300)                   | 80     |
|     |          | 18,5(2675)                   | 150    |

(a) 降伏応力及び変形値は歪速度0.1, 0.5及び 10.0 ip ip m時のものである。

該結束タイリボンの疲れ損失を測定し、65℃で捩り結束を保持するか否かを評価し;その結果を第7表に示す。

|     |     | 第 " | 7 表 | <u> </u> |
|-----|-----|-----|-----|----------|
|     | 疲_  | n   | 分   | <u>析</u> |
| 例   | 再結束 | 折り  | り目  | 65℃オープン  |
| 14. | 0   | 4   | 2   |          |
| 15. | 18  |     | 3   | 捩りを保持した  |

例14の結束タイリボンは降伏及ガラス/ゴム転移挙動を示すが、疲労分析の結果より該結束タイリボンは脆性を有するので捩り結束タイとして用いるのに許容できるものではなかった。例15の結束タイリボンは機械結束分析において1 1/2捩りを伴う許容できる捩り結束タイとして実施適性があった。

#### 例16

本例はフタジエンラバーとスチレン-アクリロニトリルコポリマーのポリブレンドを含む捩り結束タイの製造を示す。

ブタジエン、アクリロニトリル及びスチレンを含む小\*

\* 粒径 (例えば約0.18ミクロン) のラバーグラフトコポリマーを米国特許第4,510,287号の実施例1のA部分("ABS") に従って調整した。該ABSをオーブン中130℃で12時間乾燥し、AIMと混合した(上記特許中の実施例2の如く調整)。

18

重合体混合物 (90%ABS,10%AIM) を溶融し、20℃の水浴中に押し出してストランドを形成し、ペレットに細断した。該ペレットをオーブン中90℃で3時間乾燥し、溶融し、20℃の水浴中に押し出して結束タイリボンを形成して、これをスプールに巻取った。該結束タイリボンの形状は第4図に示すものと同様であった。

該結束タイリボンの引張分析結果を次の第8表に示す。

|     | <u>第   8   表</u>                       |            |
|-----|--|------------|
| 例   | 降伏応力(a) MPa(psi)                       | 変形(*)%     |
| 16. | 15, 7(2275)                            | >50        |
|     | 17.2(2500)                             | <b>7</b> 5 |
|     | 19 <sub>-</sub> 4(2817) <sup>(b)</sup> | _          |

(a) 降伏応力及び変形値は歪速度0.1, 0.5及び 10.0 ip ip m時のものである。

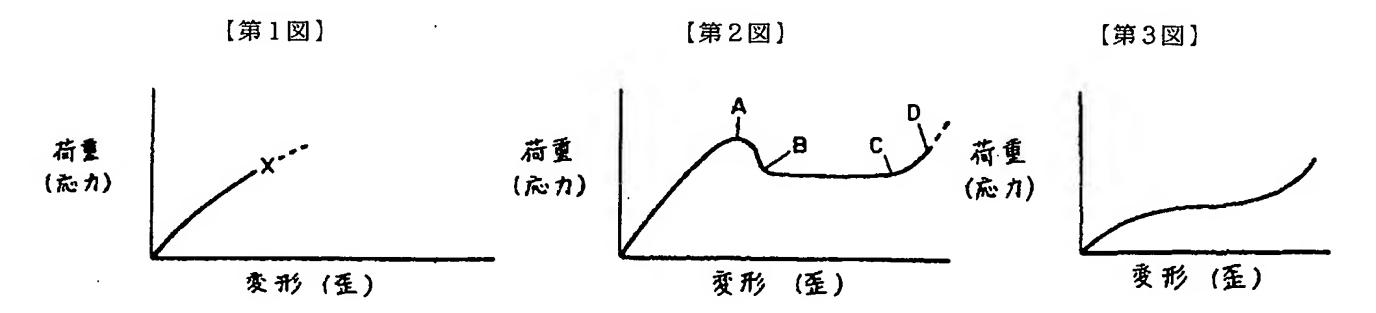
#### (b) 10.0 ip ipmでの脆性損失

疲労分析により、該結束タイリボンの再結束は26で折り目は50より多いことを示した。

機械結束において、該結束タイリボンは1 1/2捩りを 伴う捩り結束を形成した。捩り結束はオーブン中65℃で (3時間)固く保持された。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の捩り結束タイの荷重/変形曲線図、 第2図は本発明の捩り結束タイの荷重/変形曲線図、 0 第3図は本発明の捩り結束タイの荷重/変形曲線図、 第4図は本発明の一例の捩り結束タイの断面を含む斜視 図を示す。



【第4図】

